

# Ge単結晶の Etchingにおける Etchpitsの成長変化 と Etchant濃度, 流量の関係について

八 木 寛  
岡 崎 武 志

Growing process of etchpits in etching has scarcely been clear. Etching of Ge single crystals which orientations are (100), (111) with Superoxol is observed continuously in order to investigate the effect of Condensation and flow of etchant for surface etch pits. The results are following. (1) There is a remarkable relationship between growing rate of etch pits and condensation on flow of etchant. (2) In growing process, there are special patterns in variance of length of bottom plane and side plane, and growing rate of bottom plane, and they are effected on another. (3) Growing process of Surface etchpit is divided into four terms, initial, stable, side plane interruption, and bottom plane interruption.

## 1. 序

エッチングは光像法による結晶方位の決定, 結晶格子欠陥の観察などのために簡便な方法として, よく使用されているが, その際生ずるエッチピットの成長過程および成長形態については, いまだ明らかにされていない。従来の研究においては, エッチャント濃度と特定結晶面のエッチング速度<sup>(1)(2)</sup>, 結晶方位によるエッチング速度分布<sup>(3)</sup>およびこれらの結果からの幾何学的にエッチピットの形状を解析<sup>(3)(4)(5)</sup>しようとするものが主であった。本研究は, そのうちの前者について, 単一結晶面ではなく, ピット全体の成長変化がどのようになるかについてが特徴である。

エッチピットには前処理時の機械的研摩に原因するといわれている表層ピットと結晶欠陥に原因するといわれている深層ピットとがあるが, 本研究においては(100), (111)面のGe単結晶について Superoxol に, よるエッチングを行い, 対象を表層ピットに限定して連続的に観察をし

(1) エッチングにおけるエッチャント流量濃度の影響

(2) エッチピットの成長過程について考察することにつとめた。その結果は以下にのべるように, かなり著しい因果関係を明らかにすることができた。

## 2. 実験方法

(1) 試料: 過去においてよく研究の対象となってい

るGe単結晶を選び, 第1表のような諸元をもつWaferを使用した。

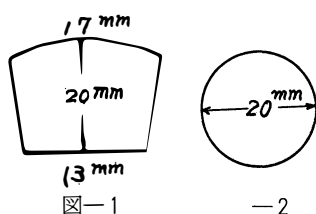
結 晶 面	(100)	(111)
形 状	〔図(表1)1〕 厚さ 1 mm	〔図(表1)2〕 厚さ 1 mm
伝 導 型	N 型	N 型
添 加 不 純 物	Sb	Sb
ピ ッ ト 密 度 top bottom	760 800	5100 5400
比 抵 抗	1.30, 1.32 1.31, 1.30	1.50, 1.43 1.50, 1.20

第1表 Ge単結晶の諸元

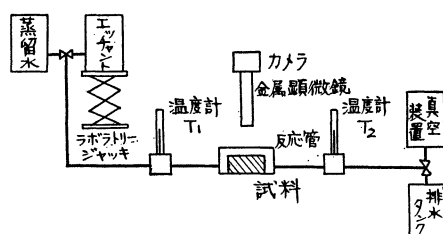
(2) エッチャント: 方向選択性にすぐれ, 比較的弱い腐食性を持ち光像法による方位決定によく使用されるSuperoxol (HF : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O) を用いた。

(3) 前処理: Ge 単結晶をエミリー紙(%, %, %)で順次ラッピングし, 酸化クロムでバフ研摩して鏡面仕上げをする。その後, 表面加工層および付着イオン性物質を除去するためにHNO<sub>3</sub> (0.1N) で, 油脂類を溶解するためにエチルアルコールで超音波洗滌をそれぞれ3~5分間行ったのち, Ge 単結晶を反応管に封入した。

(4) 装置<sup>(6)</sup>: 第1図にその概要を示すように反応管



は Ge 単結晶を連続して同一個所の観察を行えるようにと、結晶性がよく透明度の高いアクリル樹脂で作った。ラボラトリージャッキはエッチャント・タンクの高さを変化させエッチング液流量を 0~100ml/min になるように調整するために、真空装置は蒸留水を流し始めるときに使用する。



実験装置の概要

(5) 実験方法：真空装置によって蒸留水を反応管中に流しラボラトリージャッキを調整して所定の流量になるように調節する。次に Ge，単結晶表面の適当な個所に金属顕微鏡の焦点を合わせ、バルブ  $V_1$  を切換えてエッチャントを流し写真撮影を始める。エッチングを中止するときは、バルブ  $V_1$  を逆に切換えて、蒸留水を流し Ge 表面を十分に水洗する。

(6) 実験条件：実験は第 2 表のような条件で行った。

結晶面	エッチャント 濃度 (体積比) HF, $H_2O_2$ , $H_2O$	エッチャント 流 量 (ml/min)
(100)	1 : 1 : 4	100
(111)	1 : 1 : 10	50
	1 : 1 : 20	0

第 2 表 実験条件

注 1. 流量 0 ml/min の場合は、最初の 1~2 分間エッチング液を流し、反応管中がほぼ所定のエッチャント濃度になった時にエッチャントを停止した。

注 2. 液温は温度計  $T_1$ ,  $T_2$  の平均温度とし調整しなかった。

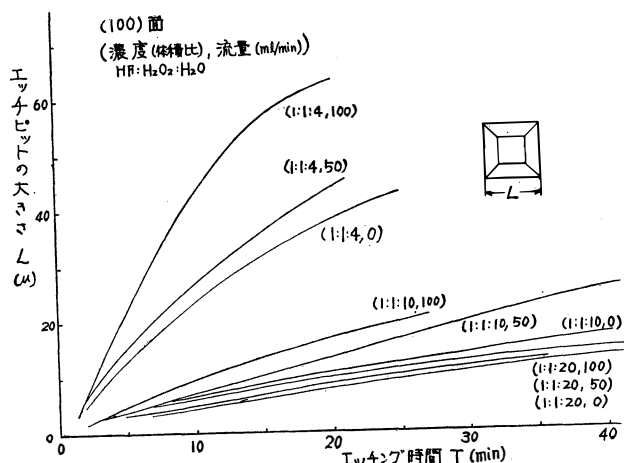


図 2

### 3. 実験結果

＜実験結果一＞第 2 図，第 3 図は各実験条件における (100) 面，(111) 面上のエッチピットの時間的な変化を示すものである。エッチピットの大きさはそれら，約 10 個の平均値として算出することにした。

この結果の特徴は次のようである。

- (1) エッチピットの成長とエッチャント濃度，流量の間には著しい因果関係がある。
- (2) (100)，(111) 面のエッチピットの成長速度が著しく異なる。
- (3) エッチピットの大きさは，初期には直線的に増加するが，次第に飽和しはじめる。

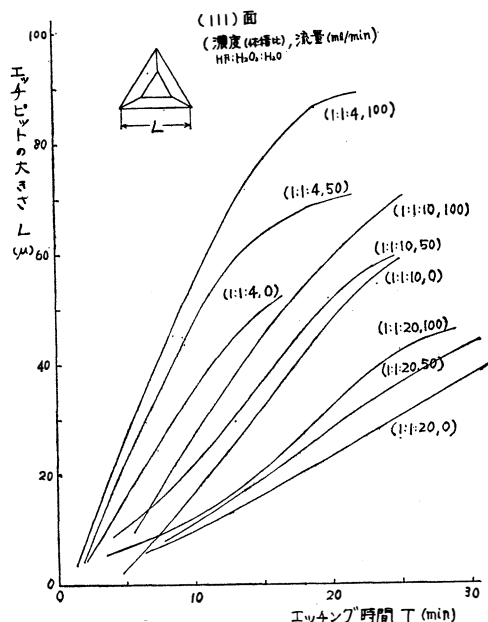


図 3

第3表は第2図、第3図の成長曲線の直線部の傾きからエッチピットの成長速度を求めたものである。

結晶面	成長速度 ( $\mu/\text{min}$ )			
	濃度 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$	流量 ( $\text{ml}/\text{min}$ )		
		100	50	0
(100)	1:1:4	4.00 (9.5)	1.25 (8.5)	1.03 (10.5)
	1:1:10	0.76 (10.0)	0.66 (8.0)	0.37 (12.5)
	1:1:20	0.30 (12.0)	0.33 (9.0)	0.33 (7.0)
(111)	1:1:4	5.90 (10.5)	5.10 (8.5)	4.00 (6.5)
	1:1:10	3.50 (8.6)	3.20 (12.0)	3.10 (10.5)
	1:1:20	2.30 (12.0)	1.70 (6.5)	1.40 (14.5)

( ) 内はエッチャント温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )

第3表 エッチピットの成長速度

<実験結果—2>第4図～第10図は各実験条件におけるエッチピットの大きさを、底面の長さとして側面の底面への射影長さ（以下側面の長さという）に分けて、その時間的变化を示すものである。

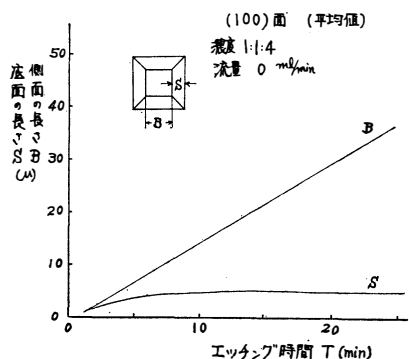


図 4

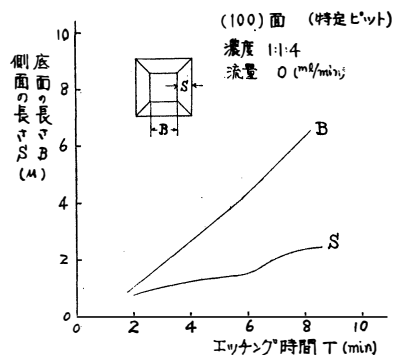


図 5

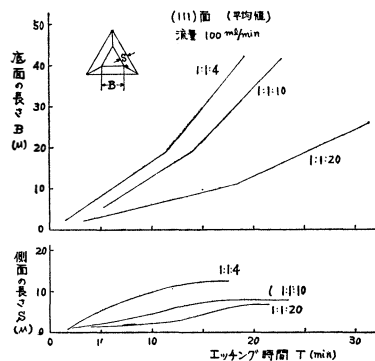


図 6

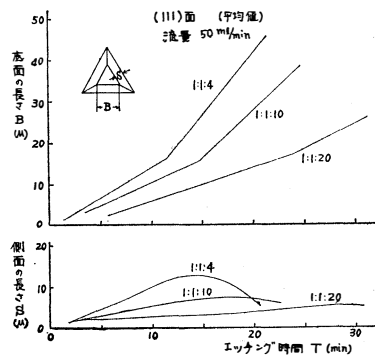


図 7

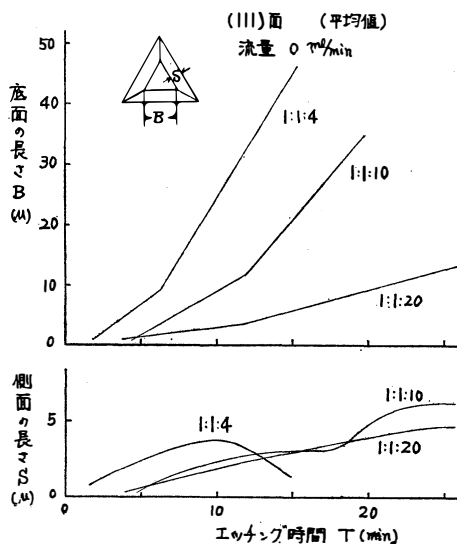


図 8

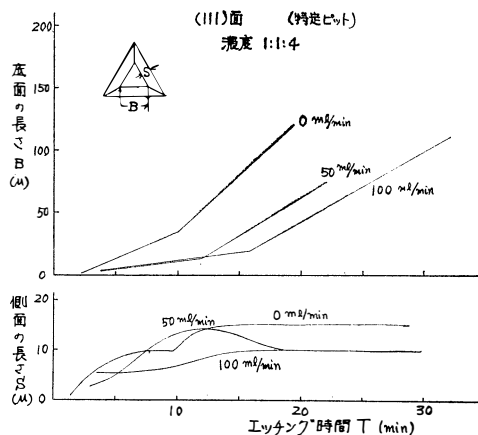


図 9

これらから次のことがわかる。

(1) (100) 面ではエッチャント濃度 1:1:4, 流量 0 ml/min の場合を除き側面, 底面が曲率をおびて, ほとんど区別できないが (111) 面ではいずれの場合でもはっきりと区別できる。

(2) 側面の長さは初めは増加するが, のちにある一定値に飽和する。

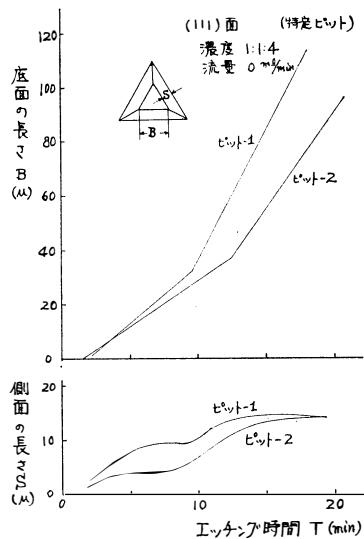


図 10

(3) 底面の成長速度が急に増加する点が, 存在するがこの時の底面の長さはほぼ一定である。

(4) (2), (3)の現象はほぼ同時に発生する。

(5) 以上をまとめると第4表のようになる。

結 晶 面	エッチャント		底面の成長速度 ( $\mu/\text{min}$ )		$V_2/V_1$	増加時の 底面長さ ( $\mu$ )	側 面 の 飽和長さ ( $\mu$ )	測 定 値	
	濃 度	流 量 (ml/ min)	増 加 前 $V_1$	増 加 後 $V_2$				平 均 値	特 定 ピ ッ ト
100	1:1:4	0	0.16	0.16	1.0	5	8	0	0
			0.08	0.09	1.3	4	2		
111	1:1:4	100	0.16	0.31	2.0	18	12	0	
	1:1:10		0.15	0.26	1.7	18	8	0	
	1:1:20		0.11	0.13	1.2	10	6	0	
	1:1:4	50	0.15	0.31	2.1	16	13	0	
	1:1:10		0.11	0.24	2.2	15	7	0	
	1:1:20		0.11	0.13	1.3	17	6	0	
	1:1:4	0	0.19	0.41	2.2	8	4	0	
	1:1:10		0.14	0.30	2.1	12	6	0	
	1:1:20		0.03	0.07	2.3	3	6	0	
	1:1:4	100	0.14	0.56	4.0	20	16		0
		50	0.16	0.61	3.8	25	14		0
		0	0.46	100	2.2	35	15		0
		0	0.34	0.76	2.2	40	15		0

第4表 側面安定前後の諸値

#### 4. 結果の解析

エッチピットの成長速度 $V$ はエッチャント流量 $F$ 、濃度 $C$ の影響を受け

$$V = f(C, F) \quad (1)$$

なる関数で表せるが、第11図からわかるように、 $V$ が大きくなると(1)式なる曲線は原点から遠ざかる傾向にある。 $C$ 、 $F$ の効果は相乗的なものと考えてよい。

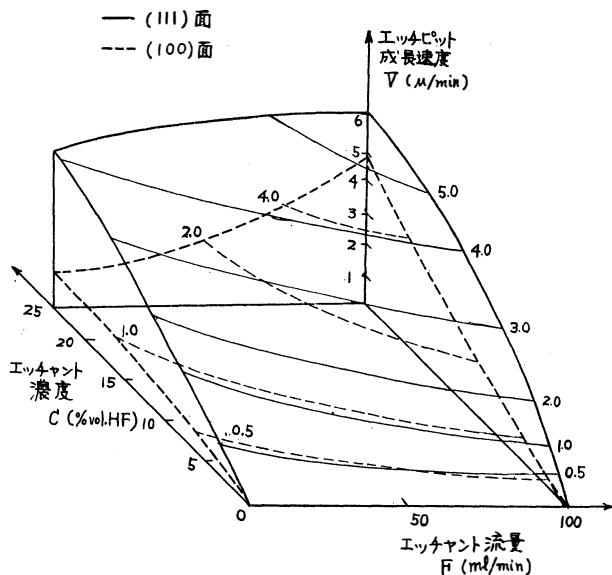


図 11

エッチングはGe結晶表面とエッチャントとの界面における化学反応であるからエッチャント流量を大きくすると、Ge表面付近はエッチャントの移動速度が大きくなり、イオンの交換が頻繁に行なわれるようになり、エッチングが促進せられる。エッチャント濃度 $C$ が小になるにつれて流量 $F$ の影響はだんだんと小さくなる。また濃度 $C$ についても、大きくなる程、エッチング速度 $V$ が大きくなるという影響を与える。

ここで結晶面のエッチング速度とエッチピットの成長速度について考えると、エッチピットの幾何学的解析からエッチピットの成長速度 $V$ は次式で与えられる。

$$V = R_g \operatorname{cosec} \theta - R_h \cot \theta \quad (2)$$

$R_g$ : 底面 $g$ のエッチング速度

$R_h$ : 側面 $h$ のエッチング速度

$\theta$ :  $gh$ の交角

したがって、 $V$ は $R_h$ 、 $R_g$ 、 $\theta$ の相互関係によって決定されるから結晶面のエッチング速度が $C$ 、 $F$ の影響

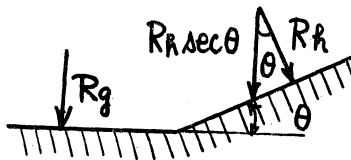


図 12

をうけて増加したとしても必ずしもエッチピットが成長するとは限らない。すなわち $V > 0$ となることは必ずしもいえない。このためには

$$R_g < R_h \sec \theta \quad (3)$$

の関係が成立していなければならない。ところが実験結果から明らかなように $V > 0$ であるから(3)式の条件は満足されている。また第11図からわかるように(100)、(111)面のエッチピットの成長速度 $V$ への濃度 $C$ 、流量 $F$ の影響の程度が異なり、特に高濃度、大流量においては著しい差異がみられるが、これについては次の理由が考えられる。

(1) 結晶面のエッチング速度はエッチャント条件 $C$ 、 $F$ の影響を受けて変化し、その程度は結晶方位によって異なる動的な方位対エッチング速度分布によって表現される。

(2) エッチピットの安定な側面を構成する結晶方位は $C$ 、 $F$ によって変化する。

(3) エッチピットの側面が曲面であることはすでに述べたように、またすでに報告されている事実(7)であるが底面との交点で接線を与える。と直平面である場合と同様に(2)式を得る。この場合、側面の曲率が $C$ 、 $E$ によって変化する。

しかしいずれの場合も詳細を進める必要がある。

次にエッチピットの成長過程について考察するが、これは側面の安定な面への移行およびエッチピット内のGe化合物の拡散現象による過程とピットの相互干渉による過程に大別できる。

まず側面の長さが飽和するまでの過程について考える。第13図のようエッチング初期にはピット側面は不安定な面 $P_0Q_0$ によって構成されていると、エッチングの進行によって、より安定な面へと移行していくが、それと共に側面の長さ $S$ も増大してゆき、最終的にはピット側面は安定な面 $P_nQ_n$ によって構成され側面の長さ $S$ も一定の飽和値を示すことになる。

側面 $PQ$ の成長いかえると安定面への移行過程は相対的には第14図のようになる。エッチング初期の側面 $P_0Q_0$ が安定な側面 $P_nQ_n$ に移行することによって側

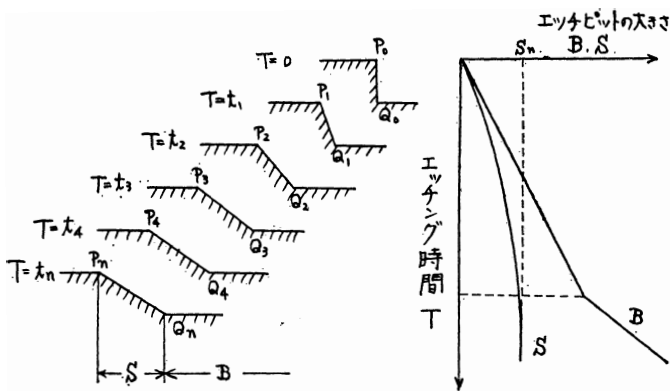


図 13

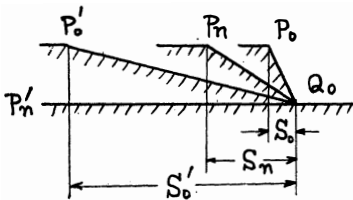


図 14

面の長さも  $S_0$  から  $S_n$  に増大し一定となる。一方、初期の側面が安定な側面  $P_0Q$  よりもゆるやかな面  $P_0'Q$  であるとすれば  $P_nQ$  に移行してゆくためには、 $P_0'$  点の速度が  $Q$  点の速度よりも大で、かつ側面の長さ  $S$  がそのことによって減少してゆかねばならないが、実験においては  $S$  の減少するエッチピットは存在しないので、安定面  $P_nQ$  よりもゆるやかな側面はエッチングの進行に伴いさらにゆるやかな面となってついには底面に一致しピットとし認められなくなると考えてよい。また、エッチングの進行に際して、エッチピットが小さければ、当然、第14図において  $P_0$  と  $Q$  点の付近の  $Ge$  化合物あるいはイオンの濃度差による影響が大きく、そのために拡散現象が生じて、反応速度においても差異が生じる。一般には  $P_0$  点の速度は  $Q_0$  点の速度よりもはやい筈である。したがって側面はエッチングの経過によって、 $P$ 、 $Q$  点の速度が等しくなるよ

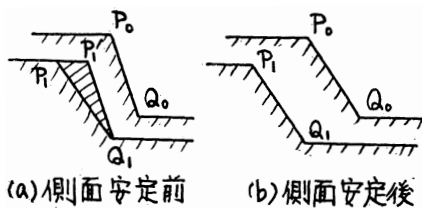


図 15

うな  $P_nQ_n$  まで変化していくことになる。

底面の成長速度の急増する現象も側面の長さが飽和するのとはほぼ同時に発生するが、その理由もさきのべたのと同様に説明できる。

エッチングが面  $P_0Q_0$  から一定時間後、側面は  $P_1Q_2$  に移動するが、第15図 (a) のように側面の安定前であれば (b) の安定後に比較し体積  $P_1P_1'Q_1P_1$  の分の  $Ge$  単結晶が溶解しなければならないから、ピットの成長速度は遅くなる。すなわち、 $Q$

点の速度は安定前より安定後の方がはやく、安定後は速度が一定となって成長をつづける。

この時、急増点が側面の長さがほぼ  $15\mu$  以内の一定の範囲に存在しているのは、エッチピットの大きさが  $15\mu$  程度で拡散現象の影響が少くなって、ピット上面と下面の成長速度が等しくなるためともいえる。これはまた、エッチピットの側面の安定化とエッチングにおける拡散現象とを関係づけるものといえる。

このようにしてエッチピットはエッチングの進行に伴って成長を続けるが、ある程度の大きさになると隣接するピットとの間に干渉を起してピットの形が崩れるようになる。

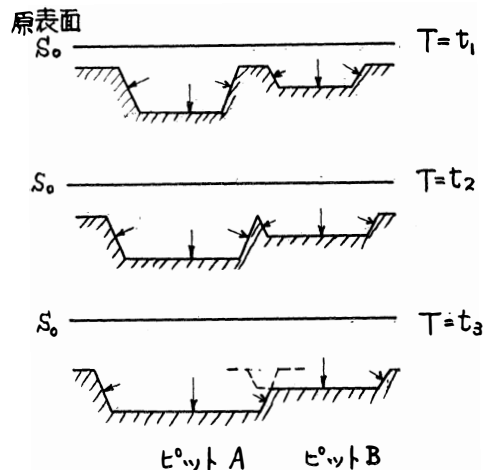


図 16

第16図のようにある速度で成長しているピットが  $T=t_2$  で干渉を始め、側面の大きさは  $T=t_2$  の値が最大となる。さらに時間が経過すると、浅いピットの側面が干渉によって消滅し始める。干渉が底面まで及ぶ

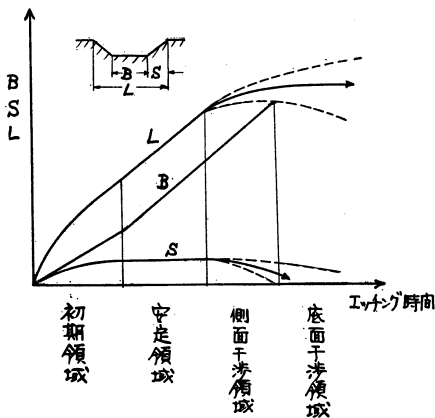


図 17

と浅いピットから時間とともに消滅しはじめ、深いピットのみが成長を続ける。この干渉が底面までに及び浅いピットがほとんど消滅し結晶表面が網目状になる現象はコルゲーションと一般によばれているものである。

以上をまとめるとエッチピットの成長過程は次の4領域に分けることができる。

(1) 初期領域：不安定な面で構成されている側面が安定な側面へと移行しながらピットが成長する過程

(2) 安定領域：側面が安定な面で構成され側面の長さが飽和して一定となり、底面の成長速度が初期領域よりも大きい領域

(3) 側面干渉領域：側面が隣接するピットとの相互干渉で消滅し始め、ピットの形状が崩れ、側面の長さはピットの深さの影響を受ける領域

(4) 底面干渉領域：浅いピットの側面が消滅し、さらに底面にまで干渉がおよび、浅いピットから順次消滅し深いピットのみが成長を続け、底面の長さもピットの深さの影響を受ける領域である。

エッチピットの深さに起因する特徴はいまままでのべてきたようであるが、表層ピットにおいて深さを決定する要因は前処理時の機械的研磨による結晶配置の乱れであるといわれている。この時、表面加工層の存在とその厚さが問題となってくるが、前処理時の結晶表面状態の定量的表現は現在なされておらず、単に研磨方法による表現しかなされていない。第4表のように側面長さの飽和値、底面の成長速度の急増時の底面の長さなどにかなりバラツキが見られるのは前処理の程度の差異が原因するものと考えられる。

## 5. 結 言

Ge 単結晶のエッチングを連続観察することによって、表層ピットの成長過程の詳細が明らかになったが、今回の実験からは次のことが結論される。

(1) エッチピットの成長速度はエッチャント濃度、流量と著しい因果関係にあり、濃度、流量が大きくなるほど成長速度は速くなる。

(2) (100), (111) 面のエッチの成長速度には非常に大きい差異がある。

(3) エッチピットが成長する際、側面のみかけ長さには一定の飽和値がある。

(4) 底面の成長速度の急増点が存在し、その時の底面の長さはほぼ一定であり、側面のみかけ長さが飽和するのとほぼ同時に発生する。

(5) エッチピットの成長過程は、初期領域、安定領域、側面干渉領域、底面干渉領域の4領域に大別できる。

しかし、今後の問題点として

(1) 側面の安定とエッチャント流量、濃度の関係

(2) 拡散現象のエッチピットに与える影響

(3) 前処理のエッチピットへの影響

などがあり今後の研究が必要であるが(1)(2)については、計算機によるシミュレーションを行い考察を進めたいと考えている。

最後に、本研究をすすめるにあたり、暖い御援助をいただいた本学四谷平治教授、いろいろ御忠告、助言をいただいた、本学教養部手塚昌郷助教授、また、常日頃の討議に加わってくださった本研究室の村井忠邦技官、早川和男氏に深く感謝いたします。

## 6. 参考文献

- (1) Bloem, Vessem: Etching Ge with mixtures of  $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  J. Electrochemical Society, 109-1 (Jan. 1962)
- (2) Camp: A Study of the Etching Rate of Single Crystal Germanium, J. Electrochemical Society, 102 (1955)
- (3) Battermann: Hillocks, Pits and Etch Rate in Germanium Crystals, J. Applied Physics, 28-11 (Nov, 1957)
- (4) Irving: Shapes of Etch Hillocks and Pits and Their Correlation with Measured Etch Rates, J. Applied Physics, 31-1 (Jan, 1960)
- (5) Riessler: Kristallversetzungen und Wachstum von Atzgrübchen, Zeitschrift für angewandte Physik 12-10 (Okt, 1960)
- (6) 八木, 早川, 水木: Ge単結晶 (111) 面の Dislocation Etch Pits の形成過程について, 44電気4学会北陸支部大会
- (7) Yagi, ShimaKawa, Tsukada: On the Reflection Pattern Made by a Laser Beam on the Etched Surface of Germanium, Proc. IEEE (DEC, 1969)